

⑫ 公開特許公報(A) 平3-285332

⑤ Int. Cl.⁵
H 01 L 21/306識別記号 庁内整理番号
D 2104-4M

⑬ 公開 平成3年(1991)12月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 マスキングフィルム

⑮ 特 願 平2-87817

⑯ 出 願 平2(1990)4月2日

⑰ 発 明 者	高 橋	淳 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発 明 者	太 田	英 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発 明 者	堀 口	浩 幸	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑰ 発 明 者	尾 崎	元 美	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 出 願 人	株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号			
⑲ 代 理 人	弁理士 友松 英爾			

明 細 書

1. 発明の名称

マスキングフィルム

2. 特許請求の範囲

1. 炭素膜よりなることを特徴とするマスキングフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、Siマイクロマシーニング、半導体加工プロセスにおけるエッチングによる加工時等のマスキングフィルムに関する。

〔従来技術〕

エッチング時のマスキングフィルムに関してみると、LSIプロセスなどのフォトリソグラフィ分野においては一見ほぼ確立されているかのように思えるのが現状である。しかしなが

ングのように基板材料をエッチングして構造体を作るような場合にはエッチング時間がかかるので、マスキングフィルムのエッチング液に対する耐性が現在なお問題となっている。例えば、現在よく行われているKOH水溶液を用いたSiの結晶軸異方性エッチングでは、まず、第1図に示すようにSi単結晶板2にマスキングフィルム1を形成し、通常濃度30~40%、温度70~110℃でエッチングを行う。エッチング後の状態を第2図に示す。この場合、Siの(100)面2aのエッチレートは約1.4μm/min程度である。一方、マスキングフィルムとして用いられている熱酸化SiO₂膜、あるいは、熱IPDによるSi₃N₄膜のエッチレートはそれぞれ、40~50Å/min、0.7Å/min程度である。

Si単結晶のエッチングにおいて、KOH水溶液を用いた場合、エッチング速度は、

本発明は、上記のような従来技術の問題を解決するために、上記のように、

本発明は、上記のような従来技術の問題を解決するために、上記のように、

このエッチャントに対し、マスキングフィルムとしてこれまで SiO_2 、あるいは Si_3N_4 膜が使われている。しかしながら、 Si の熱酸化により形成する SiO_2 膜は KOH 水溶液に対して $40 \sim 50 \text{ \AA/min}$ 程度のエッチレートを持っており、また 1 \AA の熱酸化膜を形成するためには約 100 分の酸化時間が必要なため、実用上の熱酸化膜厚は 1 \AA 程度である。したがって、 0.3 \AA 以上の深さのエッチングは不可能である。一方、熱 LPCVD による Si_3N_4 膜のエッチレートは 0.7 \AA/min と小さいので、厚い Si 基板のエッチングにも有効である。しかしながら、 Si_3N_4 の形成は 800°C 以上の高温で行う必要があり、あらかじめ CMOS などの回路の形成後異方性エッチングを行う際のマスキングフィルムとして使用する場合、 Si 基板上の能動素子中に存在する種々の不純物が再拡散し素子の性能が劣化したり、 Al 配線膜の表面に凹凸（いわゆるヒロック）が生じたりする。

なお、Si₃N₄膜はプラズマCVD法によれ

ば基板温度300~400℃の低温で作製可能であり、このような問題は避けることができる。しかしながらPCVD法によって生成する膜はSiとNがストイキオメトリーに化合せずSiリッチな膜となり、KOHにエッチングされ易くなりマスキングフィルムの用をなさない。

一方、Auなどの金属をマスキングフィルムとして用いた場合にも蒸着法などにより低温で膜を形成できるが、マスキングフィルム除去の際のエッチングでSi基板上の回路にダメージを与える。

(目 的)

本発明の目的は、室温程度の低温で覆膜でき、基板上の回路等にもダメージを与えない、エッチング用マスキングフィルムを提供するにある。

(構 成)

本発明は、炭素膜よりなることを特徴とする
マスキングフィルムに関する。

すなわち、本発明の特徴は、低温（ほとんど室温）で形成でき、 KOH 水溶液を含むほとん

ど全てのエッチャントに対して優されず、しかも高い絶縁性を有するマスキングフィルムとして炭素膜を選択した点にある。

この炭素膜は炭素原子及び水素原子を主要な組織形成元素とした非晶質あるいは微結晶質の膜であり、さらに膜物性を制御するために他の元素を単独または併用して含有させることができる。具体的には、周期律表第Ⅲ族元素の場合は全構成原子量に対して5原子%以下、第Ⅳ族元素の場合は35原子%以下、第Ⅴ族元素の場合は5原子%以下、アルカル金属元素の場合は5原子%以下、アルカリ土類金属元素の場合は5原子%以下、窒素原子の場合は5原子%以下、酸素原子の場合は5原子%以下、カルコゲン系元素が35原子%以下、および、またはハロゲン系元素が35原子%以下を含有させてもよい。これ

前記炭素膜を形成するためには有機化合物ガス、好ましくは炭化水素ガスが用いられる。しかしながら、原料物質は常温常圧で必ずしも気体である必要はなく、加熱あるいは減圧により気化しうるものであれば常温常圧では液体状態でも固体状態であってもよい。炭化水素ガス原料としては、例えば C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_4 、 C_3H_2 、 C_4H_6 等のパラフィン系炭化水素、 C_2H_2 等のオリフィン系炭化水素、アセチレン系炭化水素、ジオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素などほとんどすべての炭化水素が使用できる。さらに、炭化水素以外でも、例えばアルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等少なくとも炭素原子を含む化合物であれば使用可能である。

本發明における原料ガスからの炭素膜の形成

· 4 · 中國經濟地理學 第四編 臺灣

によつて測定できる。

我之方法，非如他之專心於藝術，少少而為之。

オンビーム蒸着法などにより生成されるイオン活性種を経て形成される方法及び真空蒸着法あるいはスパッタリング法などにより生成される中性活性種から形成される方法等がある。

これらの形成方法の中では、成膜活性種が直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波を用いたプラズマ法により生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が最も好ましい。

一方、マスキングフィルムとしての炭素膜は、生産効率の点から、成膜速度が速い方がより好ましい。

さらに、炭素膜の下地に形成されている能動素子等へのダメージを少くするために、膜の内面部ストレスが小さいことが望ましい。

以上のマスキングフィルムとして、より好ましい特徴を持つ炭素膜はRF電圧源を用いたプラズマCVD法により形成できる。特に好ましくは以下の条件により成膜を行う。

RF出力: $0.2 \sim 5 \text{ w} / \text{cm}^2$

压 力： $10^{-3} \sim 1$ Torr

直流電壓：0.5~50kV

電極間隔：20～100mm

この条件において、 $100 \sim 10000 \text{ A/min}$ の高い成膜速度により炭素膜を成膜できる。

さらに、炭素膜としては硬質炭素膜、例えば γ -C 膜、ダイヤモンド状炭素膜、アモルファスダイヤモンド膜、ダイヤモンド薄膜などを使用することができる。

硬質炭素膜の形成方法を以下に説明する。

前記プラズマCVD法の場合の製膜条件の一例を下記に示す。

RF出力 : $0.1 \sim 50 \text{ W/cm}^2$

压 力 : $10^{-3} \sim 10$ Torr

温度：室温～950℃

プラズマCVD法では、プラズマ状態により原料ガスがラジカルとイオンとに分解され反応

流量：5～50scc■

基板温度：室温～950℃

さらに基板、特にSiウェハ、ガラス等の無機材料に対する膜の密着力に注目すれば、RFプラズマCVD法の場合、基板側に負の直流バイアスを印加し、その絶対値を制御することが重要である。バイアス範囲としては $-100 \sim -700$ Vであり、望ましくは $-200 \sim -600$ Vの範囲がよい。絶対値として 100 V以下では密着力が弱く、プロセス工程中で膜剥離が多数発生する。また 700 V以上では膜の内部ストレスが大きくなってやはり、膜剥離の発生原因となる。

また直流電圧を用いたプラズマCVDによりマスキングフィルムに適した炭素膜を形成することが出来る。好ましくは、以下の条件により成膜を行う。

直流出力：0.2～5 w/cm²

压力：0.02~0.5Torr

流量：5～50scc■

基板温度：室温～950℃

ラマン分光法による分析の結果、それぞれ、第8図及び第9図に示すように炭素原子の SP_1 、の混成軌道と SP_2 の混成軌道とによる原子間結合が混在していることが明らかである。また、X線及び電子線回折分析によってもアモルファス状態、及び／または約50～数 μ m程度の微結晶が存在することが確認できる。なお、炭素原子の SP_1 の混成軌道と SP_2 の混成軌道とによる原子間結合の割合、あるいは、アモルファス状態と微結晶状態の割合は製膜条件により制御可能である。

このように、硬質炭素膜がSP₂とSP₃の混成軌道を持っている結果、硬質炭素膜は硬度が高く（ピッカース硬度で約9500kg/mm²）、電気的にも絶縁体であり、かつ化学的にも安定であり、酸、アルカリに侵されにくい。従って、エッチ

液、ヒドラジン(N_2H_4)水溶液、 $NaOH$ 水溶液などによる Si 結晶異方性エッチング、フッ酸+硝酸+酢酸+水による Si 等方性エッチング、その他のエッチャントによるエッチング、又 Si 以外の被エッチング材料にも適用できることはいうまでもない。

(実施例)

本実施例を第3～7図を参照しながら説明する。

第3図に示すように Si 単結晶基板2上に炭素膜3を、さきに述べたプラズマCVD法により形成する。原料ガスとして、メタンと水素との混合ガスを用いた。この膜上に所望のフォトリソパターン4を形成する(第4図)。ついでプラズマ反応を利用したドライエッチングによりレジストの無い部分の炭素膜を除去する(第5図)。このエッチングガスとしては CO と Ar の混合ガスを用いた。所望のパターンに炭素膜をエッチングした後アッシングまたは剝離液などによりレジストを除去した(第6図)。

その後 KOH 水溶液によりエッチング処理した(第7図)。

このようにして形成した炭素膜マスキングフィルムの KOH 水溶液によるエッチングレートを測定した結果、 $0.5 \sim 1 \text{ \AA/min}$ であり熱LPCVDにより作製した Si_3N_4 とほぼ同程度のエッチングレートを示した。従って、炭素膜は Si 異方性エッチングのような長時間エッチングする際のマスキングフィルムとして有用である。しかもマスキングフィルムの形成を室温で行えるので熱LPCVDで Si_3N_4 を形成する際に生じる能動素子中の不純物の再拡散や、 Al 膜にヒロックが生ずることもない。

(効果)

本発明のマスキングフィルムは低温(ほとんど室温)で形成できるとともに絶縁性が高く、かつ被エッチング材料をエッチングするエッチャントに対してほとんど侵されない。そのため、基板に形成されている回路、能動素子をショートさせることなくエッチングを充分に行うこと

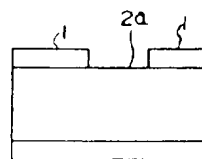
ができ、深いエッチングも問題なく行えるので Si のマイクロマシニング加工等の微細加工を有効に行うことができる。またこれ以外のエッチングを用いる加工にも広く適用できる。

4. 図面の簡単な説明

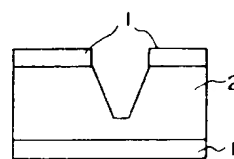
第1図は従来のエッチング時の説明図、第2図は従来のエッチング後の説明図、第3～7図は、本発明の一実施例のエッチング工程を順に示す説明図、第8図は硬質炭素膜のIR吸収法による分析結果を示す図、第9図は硬質炭素膜のラマン分光法による分析結果を示す図である。

- 1…従来のマスキングフィルム
- 2… Si 単結晶板 2a… Si 単結晶板の110面
- 3…本発明のマスキングフィルム
- 4…フェトリソパターン

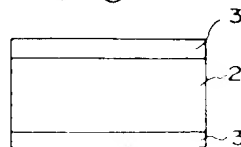
第1図



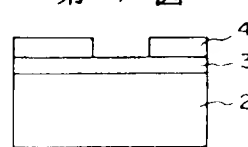
第2図



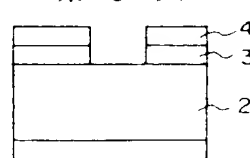
第3図



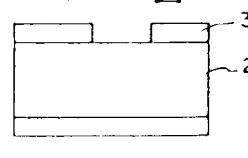
第4図



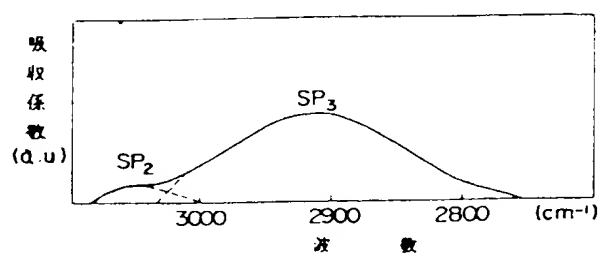
第5図



第6図



第 8 図



第 9 図

